

① **RÉPUBLIQUE FRANÇAISE**  
**INSTITUT NATIONAL**  
**DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
**PARIS**

⑪ N° d'publication :  
 (à n'utiliser que pour les  
 commandes de reproduction)

**2 659 075**

⑫ N° d'enregistrement national :

**90 02565**

⑬ Int Cl<sup>8</sup> : C 01 G 45/02; H 01 M 4/50, 4/26

⑭

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

⑮ Date de dépôt : 01.03.90.

⑯ Priorité :

⑰ Date de la mise à disposition du public de la demande : 06.09.91 Bulletin 91/36.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑲ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑴ Demandeur(s) : *ETAT FRANCAIS représenté par le Délégué Général pour l'Armement — FR.*

⑵ Inventeur(s) : *Bach Stéphane, Baffier Noël, Henry Marc et Llvage Jacques.*

⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire : *Délégation Générale pour l'Armement (DPAG).*

⑸ Procédé de préparation d'oxydes de manganèse par voie sol-gel.

⑹ L'invention concerne un procédé de préparation d'oxydes de manganèse, par réduction d'une solution de permanganate, caractérisé en ce que l'agent réducteur est un acide carboxylique contenant 4 atomes de carbone et en ce que l'on opère de manière à obtenir un gel d'oxyde de manganèse dans lequel le degré d'oxydation du manganèse est de 4 et contenant un cation A<sup>+</sup> où A<sup>+</sup> représente K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Le gel d'oxyde de manganèse obtenu est ensuite séché à température ambiante, puis est soumis à des températures comprises entre 300°C et 1000°C afin d'obtenir un composé de formule AyMnO<sub>2</sub>, où y est un nombre compris entre 0,5 et 1 dans le cas où A représente K, Li ou Na, et la formule Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dans le cas où A représente NH<sub>4</sub> ou N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Application à la fabrication de matériaux cathodiques de générateurs électrochimiques.

FR 2 659 075 - A1



La présente invention concerne un procédé de préparation d'oxydes de manganèse par voie sol-gel.

L'invention s'applique plus particulièrement à la fabrication d'oxydes de manganèse utilisables comme matériaux cathodiques réversibles dans les générateurs électrochimiques.

F.W. DAMPIER dans J. Electrochim. Soc., 121, 656 (1974), J.C. NARDI dans J. Electrochim. Soc., 132, 1787 (1985), notamment et de nombreux auteurs mentionnent les propriétés intéressantes comme matériaux cathodiques des oxydes de manganèse et en particulier du dioxyde de manganèse  $MnO_2$ .

Un des principaux avantages de  $MnO_2$  par rapport aux oxydes d'autres métaux de transition est de présenter à fort voltage une grande capacité faradique. Or le comportement électrochimique de  $MnO_2$  est très influencé par la morphologie du matériau, sa structure cristalline, la densité de ses particules et même la présence d'impuretés à sa surface.

Le dioxyde de manganèse existe sous plusieurs formes, les unes naturelles, les autres synthétiques, comme mentionné dans le brevet français FR 2566762.

Les formes naturelles sont notamment des minerais tels que la pyrolusite ( $\beta$ - $MnO_2$ ) ou la nsutite ( $\gamma$ - $MnO_2$ ).

Les formes synthétiques comprennent le dioxyde de manganèse lambda ( $\lambda$ - $MnO_2$ ) préparé en soumettant  $LiMn_2O_4$  à un traitement acide, comme décrit dans les brevets américains 4 246 253 et 4 312 930, et le dioxyde de manganèse delta ( $\delta$ - $MnO_2$ ). Ce dernier est préparé par réduction chimique du permanganate de potassium bouillant par l'acide chlorhydrique dilué, comme mentionné dans Thermal behaviour of some artificial manganese dioxides, par A.A. ABDOL AZIM, G.A. KOLTA et M.H. ASKAR, Acta, Vol. 17, 291 à 302 (1972).

Une des principales difficultés pour la préparation de dioxyde de manganèse  $MnO_2$  est l'absence de précurseurs de Mn (IV) en solution aqueuse. Cette difficulté peut être surmontée en utilisant des précurseurs moléculaires solubles dans lesquels l'atome de manganèse présente un degré

d'oxydation supérieur ou inférieur à IV et conduisant après réduction ou oxydation à la formation in situ d'espèces solubles de Mn (IV).

Un des procédés les plus courants consiste à mettre en présence un précurseur inorganique avec différents agents réducteurs en milieu alcalin ou acide, comme décrit par J. Livage, M. Henry et C. Sanchez, dans Prog. Solid State Chem. 18, 259 (1988).

Le précurseur le plus utilisé est l'anion permanganate  $MnO_4^-$ .

Les espèces réductrices employées sont des agents réducteurs inorganiques tels que  $H_2O_2$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $H_3AsO_4$ . Mais la réduction de  $MnO_4^-$  par ces agents inorganiques est fortement exothermique et ne permet d'utiliser que de faibles concentrations. On utilise des agents réducteurs organiques tels que des acides carboxyliques, des polyols, des alcènes, comme décrit notamment par J.F. Perez - Benito et D.G. Lee dans CAN. J. CHEM Vol 63, (1985) 3545.

Selon les auteurs précités, en réduisant du permanganate de méthyltributylammonium par différents alcènes dans le chlorure de méthylène, on obtient du dioxyde de manganèse à l'état colloïdal.

La solubilité du colloïde est fonction à la fois de la concentration et la nature de l'alcène.

Sachant que les propriétés électrochimiques de  $MnO_2$  dépendent de sa structure, l'invention a consisté à réaliser la synthèse de ce matériau par un procédé sol-gel, dans la mesure où un tel procédé permet d'agir sur la texture des matériaux et leur réactivité chimique et électrochimique. En effet, l'intérêt des procédés sol-gel réside dans la possibilité d'élaborer des matériaux à partir de précurseurs moléculaires et donc de mieux maîtriser leur préparation. Ceci permet d'obtenir des morphologies et des structures nouvelles susceptibles de modifier très largement les propriétés des matériaux préparés par les procédés usuels. Les solides de basse dimensionnalité, construits à partir d'un empilement de feuillets ou d'une juxtaposition de fibres, sont des matériaux de choix pour la mise en oeuvre des procédés sol-gel. Et en

retour, les propriétés rhéologiques des sols ou des gels peuvent entraîner la formation de fibres ou de films et augmenter ainsi considérablement l'anisotropie du matériau, tout en améliorant très largement la réactivité chimique.

5 On a cherché à obtenir des sols, c'est-à-dire des systèmes colloïdaux dont le milieu de dispersion est un liquide et la phase dispersée est un solide, à base d'oxyde de manganèse  $MnO_2$  qui soient stables et puissent évoluer vers des gels monolithiques.

10 Les procédés sol-gel recouvrent toutes les techniques qui utilisent un sol ou un gel comme étape intermédiaire dans l'élaboration d'un matériau céramique. Ils sont notamment décrits par M. Henry dans sa thèse Université - PARIS VI (1988).

15 L'originalité de l'état gel par rapport au solide provient de la présence d'un solvant au sein de l'entité. Quand une espèce M est en solution dans un solvant, on dit qu'on a un sol. Elle devient un gel lorsqu'elle a une apparence plus visqueuse. Le gel est en général plus ou moins thixotropique et  
20 présente des propriétés de gonflement lorsqu'il est plongé dans un solvant.

Pour former le gel à partir d'un sol, il faut créer une structure tridimensionnelle qui emprisonne le solvant de telle façon que le milieu semble monophasé. On part le plus souvent  
25 d'entités moléculaires qui se lieront entre elles grâce à une réaction de polymérisation, formant ainsi des objets colloïdaux qui donneront naissance au gel.

Pour faire polymériser une espèce stable en solution aqueuse, on la déstabilise en formant des groupements hydroxo  
30 (M-OH), tout en essayant de contrôler cette formation de façon à obtenir des polymères bien définis (système monodispersé). Le complexe hydroxo peut ainsi facilement polymériser par élimination d'une molécule d'eau. Un cation ne pouvant exister en solution aqueuse que sous les deux formes aquo (M-H<sub>2</sub>O) et  
35 oxo (M-O), on n'aura que deux types de polymères : les polycations ayant pour origine la forme aquo du cation, et les polyanions ayant pour origine la forme oxo du cation. Les premiers n'existent que pour des ions de taille moyenne et

faiblement chargés (+4 au moins), les second que pour des ions de charge élevée (>+4). Partant de l'espèce monomère, on obtient des degrés de condensation variables en augmentant le pH de la solution dans le cas des polyanions.

5 Il a été montré que l'on peut obtenir une solution colloïdale brun noir de  $MnO_2$  ou de  $Mn_2O_3$  lors de l'oxydation, à pH neutre ou légèrement alcalin, de composés organiques ou inorganiques par une solution aqueuse de permanganate de potassium ( $Mn^{VII}$ ). L'ensemble de ces  
10 résultats suggère que l'espèce soluble  $Mn^{IV}$  est présente dans le milieu sous la forme de particules colloïdales de dioxyde de manganèse avec une charge électrostatique négative, qui permet leur stabilité en solution. Cette charge s'annule aux environs de pH=4,5.

15 La condensation de l'espèce  $Mn^{IV}$ , de charge élevée +4, formera des polyanions ayant pour origine la forme oxo du cation. De plus, l'obtention de gel de  $MnO_2$  ne pourra survenir qu'à pH>7, la répulsion électrostatique entre les particules sera alors suffisamment élevée pour éviter la  
20 précipitation.

Parmi les agents réducteurs de l'ion permanganate existants, on a éliminé les espèces inorganiques parce qu'elles conduisaient à des réactions trop exothermiques.

On a observé avec les agents réducteurs organiques que le  
25 pouvoir réducteur joue un grand rôle sur l'obtention d'un sol stable susceptible d'évoluer vers un gel.

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'oxydes de manganèse, par réduction d'une solution de permanganate, caractérisé en ce que l'agent réducteur est un  
30 acide carboxylique contenant 4 atomes de carbone et en ce que l'on opère de manière à obtenir un gel d'oxyde de manganèse dans lequel le degré d'oxydation du manganèse est de 4 et contenant un cation  $A^+$  où  $A^+$  représente  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  ou  $N(CH_3)_4^+$ .

35 La réduction de l'ion permanganate est effectuée à un pH compris entre 7 et 9.

On a comparé l'influence du pouvoir réducteur de différents composés organiques sur la nature du produit final, comme mentionné dans le tableau ci-dessous.

On a utilisé une solution aqueuse de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  0,25 M à un pH de 7,5-8.

=====					
réducteur	: durée de la	: PH	: PH	: nature du	
	: réaction	:	:	: produit	
	: (mn)	: initial:	: final	: final	
-----					
10 acide oxalique	: 20	: 1,5	: 5	: précipité	
$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_4$					
-----					
acide malonique	: 15	: 2,2	: 6,8	: précipité-gel	
15 $\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_4$					
-----					
acide fumarique	: 2-3	: 7,5	: 9	: gel	
et maléique	:	:	:	: monolithique	
$\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$					
-----					
20 acide tartrique	: 2-3	: 7,5	: 9	: gel monolithique	
$\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6$					
-----					
ribose	: 0,5	: 7,5	: 9	: gel peu stable	
25 $\text{C}_5\text{O}_5\text{H}_{10}$					
-----					
glucose	: 0,5	: 7,5	: 9	: gel peu stable	
$\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_{12}$					
=====					

30 A la lecture de ce tableau, il apparaît que le pouvoir réducteur trop élevé des agents organiques possédant 5 ou 6 atomes de carbone ne permet pas d'obtenir un gel stable. La réaction avec l'ion précurseur  $\text{MnO}_4^-$  est fortement exothermique, très rapide, la solution gélifiant alors

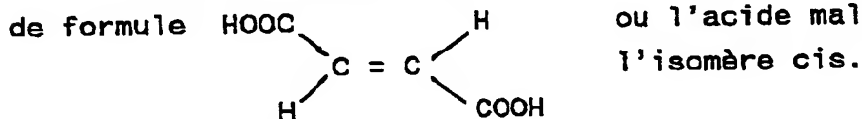
35 instantanément dès que l'addition est terminée. Le refroidissement s'accompagne d'une contraction du gel avec départ d'eau. Au bout de quelques jours, le gel devient semi-liquide jusqu'à disparaître complètement.

A l'opposé, les agents réducteurs à deux atomes de carbone ont un pouvoir réducteur trop faible. L'ajout de l'acide oxalique acidifie la solution, et la réduction est très lente. L'augmentation du pH au cours de l'addition peut s'expliquer  
 5 par la consommation de protons lors de la réduction de Mn(VII) en Mn(IV). Le pH final voisin de 5 est trop proche du point isoélectrique de l'espace MnO<sub>2</sub>, pour éviter sa précipitation.

Ce phénomène se produit dans une moindre mesure pour les composés organiques à 3 atomes de carbone.

10 Les gels les plus stables sont obtenus avec les agents réducteurs à 4 atomes de carbone. Ceux-ci, comme l'acide fumarique, l'acide maléique ou l'acide tartrique, ont un pouvoir réducteur moyen vis-à-vis de l'anion MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. La réaction est rapide (1 à 2 mn) et n'entraîne pas un fort  
 15 dégagement de chaleur. Un sol stable de couleur brun noir se forme conduisant, suivant la nature du contre-ion (K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>...), à un gel monolithique plus ou moins stable dans lequel le manganèse est à l'état d'oxydation IV dans tous les cas.

20 L'agent réducteur que l'on préfère est l'acide fumarique de formule



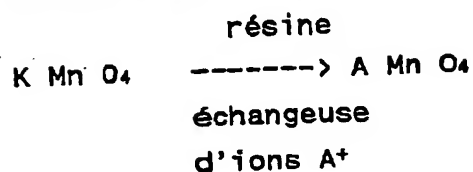
Selon le mode de réalisation préféré, la concentration en  
 25 anion permanganate dans le milieu réactionnel est comprise entre 0,1 M et 0,4 M.

On utilise avantageusement une solution de permanganate de formule AMnO<sub>4</sub> dans laquelle A<sup>+</sup> représente K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>.

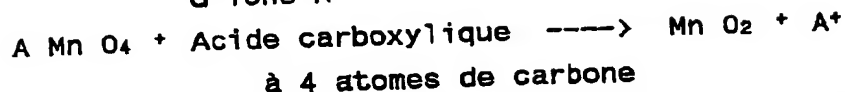
30 Les divers oxydes de manganèse MnO<sub>x</sub> où x est un nombre compris entre 1,5 et 2 sont obtenus en faisant varier la nature du contre-ion A<sup>+</sup> associé à l'anion MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Les divers permanganates de formule AMnO<sub>4</sub> sont préparés par passage d'une solution aqueuse de KMnO<sub>4</sub> à travers une  
 35 résine cationique de type DOWEX préalablement échangée avec les ions A<sup>+</sup>.

Le schéma réactionnel est le suivant :



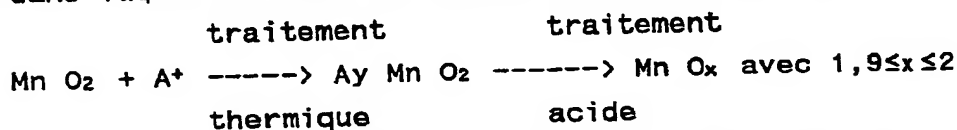
5



Les gels à base de manganèse (IV) obtenus sont séchés à température ambiante, puis sont traités thermiquement à des températures comprises entre 300°C et 1 000°C.

Dans le cas des cations dégradables tels que  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ , le traitement thermique conduit à l'oxyde de formule  $\text{Mn}_2 \text{O}_3$ .

Dans le cas des cations non dégradables tels que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ , le traitement thermique conduit à des composés de formule  $\text{A}_y \text{MnO}_2$  où y est un nombre compris entre 0,5 et 1. Il est suivi d'un traitement acide à des températures comprises entre la température ambiante et 100°C servant à éliminer le cation  $\text{A}^+$  et à obtenir un oxyde de manganèse de formule  $\text{Mn O}_x$  dans laquelle x est un nombre compris entre 1,9 et 2.



D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront dans la description suivante d'exemples non limitatifs.

#### EXEMPLE 1

On mélange à température ambiante une solution aqueuse de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  0,25M à une solution d'acide fumarique  $\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_4$  à un pH de 7,5 à 8, dans un rapport de 3 moles de  $\text{KMnO}_4$  pour une mole de  $\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_4$ .

On ajoute à 1 ml de cette solution 2 ml d'une solution aqueuse de  $\text{Na Cl}$  (1M). On obtient rapidement la précipitation des particules de  $\text{Mn O}_2$ .

La réduction de  $\text{K Mn O}_4$  est totale lorsque la coloration violée du liquide surnageant disparaît.



En fin de réaction, on obtient un gel monolithique de couleur brun. Just avant la formation du gel, le pH monte à 9.

La synérèse du gel, c'est-à-dire sa contraction avec élimination d'eau, apparaît au bout de 4 à 5 heures.

Le gel est étalé sur une plaquette de verre et séché à température ambiante.

La détermination structurale du xérogel obtenu et chauffé à diverses températures est effectuée directement sur la plaquette de verre par diffraction des rayons X en géométrie de réflexion.

Le degré d'oxydation du manganèse est déterminé par analyse chimique. On utilise la méthode du sel de MOHR, avec dosage en retour par le permanganate de potassium, comme décrit par M.J. KATZ, R. C. CLARKE, W.F. NYE, Anal. Chem. 28, (1956), 507.

Le xérogel brun obtenu en séchant le gel de  $\text{KMnO}_2$  demeure amorphe en-dessous de  $500^\circ\text{C}$  et cristallise directement en  $\text{KMnO}_2$  autour de  $600^\circ\text{C}$ , conformément au degré d'oxydation déterminé expérimentalement et qui est de  $2,96 \pm 0,02$ .

L'analyse thermique montre la présence d'un brusque phénomène endothermique à  $133^\circ\text{C}$  et d'un fort phénomène exothermique bien défini à  $220^\circ\text{C}$ . Le 1er phénomène s'accompagne d'une perte de masse de 13,7 % (maximale à  $135^\circ\text{C}$ ), tandis que le second s'accompagne d'une perte de masse continue de 7 % entre  $180^\circ\text{C}$  et  $480^\circ\text{C}$ . Au-dessus de cette température, un faible phénomène endothermique à  $500^\circ\text{C}$  s'accompagne d'une nette perte de masse de 3,4 % (maximale à  $562^\circ\text{C}$ ). Finalement, on observe un brusque phénomène endothermique à  $836^\circ\text{C}$  accompagné de 2 pertes de masse consécutives à  $842^\circ\text{C}$  et  $916^\circ\text{C}$  dont le total est de 5,4 %.

Ces résultats montrent que le xérogel amorphe présente la formule stœchiométrique  $\text{KOH MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , par suite d'une perte de masse totale de 29,5 % pour un degré d'oxydation mesuré proche de 4 pour le manganèse.

Aucune phase intermédiaire n'a pu être mise en évidence avant la formation de  $\text{KMnO}_2$ , et l'on peut proposer le schéma suivant :

$T < 500^{\circ}\text{C}$   $\text{KOH} \cdot \text{MnO}_2, 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{KOH} \cdot \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 Pert masse  $\Delta m$  : théorique = 20,1 % expérimental = 20,7%

$T > 500^{\circ}\text{C}$   $\text{KOH} \cdot \text{MnO}_2 \longrightarrow \text{KMnO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} + 0,25 \text{O}_2$   
 Perte de masse  $m$  : théorique = 9,5 % expérimentale = 8,8 %

5 L'analyse thermique montre cependant que la formation de  $\text{KMnO}_2$  ne peut être quantitative autour de  $600^{\circ}\text{C}$  car des pertes de masse sont encore observées au-dessus de  $700^{\circ}\text{C}$ .

En se fondant sur la perte de masse mesurée, on peut en déduire que seulement un tiers du produit est transformé en  $\text{KMnO}_2$  autour de  $600^{\circ}\text{C}$  ;

$\text{KOH} \cdot \text{MnO}_2 \longrightarrow$

$(1/3) \text{KMnO}_2 + (2/3) \text{KOH} \cdot \text{MnO}_2 + 1/6 \text{H}_2\text{O} + 1/6 \text{O}_2$

Le produit restant se transforme en  $\text{KMnO}_2$  au-dessus de  $800^{\circ}\text{C}$  avec en premier la formation de  $\text{K}_2\text{O}$ , puis la réaction avec  $\text{MnO}_2$  pour former  $\text{KMnO}_2$  :

$T = 840^{\circ}\text{C}$   $(2/3) \text{KOH} \cdot \text{MnO}_2 \longrightarrow$

$(2/3) \text{MnO}_2 + (1/3) \text{K}_2\text{O} + (1/3) \text{H}_2\text{O}$

$T = 920^{\circ}\text{C}$   $(2/3) \text{MnO}_2 + (1/3) \text{K}_2\text{O} \longrightarrow$

$(2/3) \text{KMnO}_2 + 1/6 \text{O}_2$

20 Un traitement à l'acide sulfurique de la poudre de  $\text{KMnO}_2$  conduit après élimination des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Mn}^{2+}$  à la variété  $\delta\text{-MnO}_2$ .

Cette variété dérive de la structure  $\text{CdI}_2$  et est caractérisée par des couches  $\text{MnO}_2$  constituées d'octaèdres  $(\text{MnO}_6)$

25 La variété obtenue possède une texture nouvelle, dans la mesure où le diagramme de diffraction des rayons X correspond à une orientation préférentielle très marquée : il apparaît seulement 2 pics de diffraction d'intensité notable de type 001 ou 1 est égal à 1 et 2.

30 Le diagramme de diffraction des rayons X de la variété  $\delta\text{-MnO}_2$  n°1 obtenue précédemment, comme indiqué à la page 2, lignes 26 à 31, et celui de la variété  $\delta\text{-MnO}_2$  n°2 obtenue par le procédé selon l'invention, présentent des pics dont les 35 intensités relatives sont les suivantes :

```

=====
!h k1      ! 001 !002 !100 !101 !102 !004 !103!
=====
!I/Io (pour cent)! 100 ! 80 !100 !100 ! 80 ! 10 ! 80!
5 !δ.MnO2 n°1      !      !      !      !      !      !      !
=====
!I/Io (pour cent)! 100 ! 25 !<10 ! 7 ! 5 ! 2 ! -!
!δ.MnO2 n°2      !      !      !      !      !      !      !
=====

```

- 10 Le diagramme d'analyse thermique différentielle de ce composé met en évidence 2 phénomènes endothermiques à 108°C et 535°C que l'on peut associer aux transformations suivantes, comme le révèle la diffraction de rayons X :



15

#### EXEMPLE 2

On neutralise une résine échangeuse d'ions  $\text{H}^+$  de type DOWEX par une solution aqueuse de  $\text{Li OH}$ .

- 20 On fait ensuite passer une solution aqueuse de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  sur cette résine et on obtient un éluat de permanganate de lithium  $\text{LiMnO}_4$ .

On mélange, à température ambiante, cette solution aqueuse de  $\text{LiMnO}_4$  obtenue à de l'acide fumarique, selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1.

- 25 On obtient un gel de couleur brune, qui après séchage, donne naissance à un xérogel brun.

Le diagramme de rayons X de ce xérogel est caractéristique d'un composé amorphe. La cristallisation de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dont la structure est de type spinelle se produit autour de 600°C conformément au degré d'oxydation déterminé expérimentalement et qui est égal à  $3,45 \pm 0,02$ .

- 30 Aux environs de 800°C, ce produit se transforme en  $\text{Li Mn O}_2$  de type spinelle avec un degré d'oxydation expérimental de  $3,12 \pm 0,02$ .

- 35 L'analyse thermique montre la présence de 5 phénomènes. Les 2 premiers qui se situent à 94°C et à 166°C sont endothermiques et s'accompagnent de 2 pertes de masse entre 50°C et 170°C,

respectivement de 7,5 % et de 11,8 %. Ensuite, on détecte un important phénomène exothermique à 300°C en relation avec une 3ème perte de masse de 10,1 % entre 170°C et 310°C.

Entre 310°C et 940°C, on observe une perte de masse continue de 8,9% qui n'est accompagnée d'aucun phénomène thermique décelable.

Finalement, au-dessus de 940°C, on observe un étroit pic endothermique à 956°C correspondant à une perte de masse de 2,2% sur le diagramme d'analyse thermique.

10 Ces résultats montrent que l'on peut attribuer au xérogel amorphe la formule  $\text{LiOH} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 2,6 \text{H}_2\text{O}$ , étant donné que la perte de masse totale est de 40,5 % et que le degré d'oxydation mesuré pour le manganèse est voisin de 4.

On peut proposer le schéma suivant :

15  $T < 310^\circ\text{C}$   $\text{LiOH} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 2,6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} \cdot \text{MnO}_2 + 2,6 \text{H}_2\text{O}$   
 perte de masse  $\Delta m$  : théorique=29,7% expérimentale=29,4%

$310^\circ\text{C} < T < 940^\circ\text{C}$   $\text{LiOH} \cdot \text{MnO}_2 \rightarrow$

$\text{Li}_{0,5} \text{MnO}_2 + 0,5 \text{H}_2\text{O} + 0,125 \text{O}_2$

Perte de masse  $\Delta m$  : théorique=8,2% expérimentale=8,9%

20  $T > 940^\circ\text{C}$   $\text{Li}_{0,5} \text{MnO}_2 + 0,25 \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{LiMnO}_2 + 0,125 \text{O}_2$

Perte de masse  $\Delta m$  : théorique=2,5% expérimentale=2,2%

Ce schéma concorde avec les résultats du spectre de diffraction de rayons X qui montre la présence de  $\text{Li}_{0,5} \text{MnO}_2$  et de  $\text{LiMnO}_2$  respectivement autour de 600°C et de 1000°C.

25 Un traitement à l'acide sulfurique de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et de  $\text{LiMnO}_2$  provoque l'élimination simultanée des cations  $\text{Li}^+$  et de  $\text{Mn}^{2+}$  du réseau solide. Durant ce traitement, les atomes de manganèse sont oxydés puisque l'on trouve un degré d'oxydation de  $3,98 \pm 0,02$  pour les poudres résultantes.

30 Le diffractogramme de rayons X de ces poudres sont caractéristiques de la forme  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  qui possède une structure spinelle lacunaire, considérée comme une phase contenant des tunnels entrecroisés dans les 3 directions de l'espace. L'analyse thermique différentielle de ce composé met en  
 35 évidence 2 phénomènes endothermiques à 280°C et 515°C qu'on peut associer à la transition de phase suivante :

$\lambda\text{-MnO}_2 \rightarrow \beta\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ .

### EXEMPLE 3

On neutralise une résine échangeuse d'ions  $H^+$  de type DOWEX par une solution aqueuse de NaOH.

On fait ensuite passer une solution aqueuse de permanganate de potassium  $KMnO_4$  sur cette résine et on obtient un éluat de permanganate de sodium  $NaMnO_4$ .

On mélange, à température ambiante, la solution de  $NaMnO_4$  obtenue à de l'acide fumarique, selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1.

On obtient un gel de couleur brune, qui, après séchage, donne naissance à un xérogel brun.

Ce xérogel brun est un composé amorphe en-dessous de  $400^\circ C$  et il cristallise pour donner  $Na_{0,7}MnO_2$  autour de  $600^\circ C$ .

La transformation en  $\alpha$ - $NaMnO_2$  se produit autour de  $900^\circ C$  et conduit à  $\beta$ - $NaMnO_2$  au-dessus de  $1000^\circ C$ .

L'analyse thermique met en évidence 2 phénomènes endothermiques à  $135^\circ C$  et  $200^\circ C$ , et un large pic à  $345^\circ C$  en relation avec une perte de masse de 23,7% en-dessous de  $420^\circ C$ .

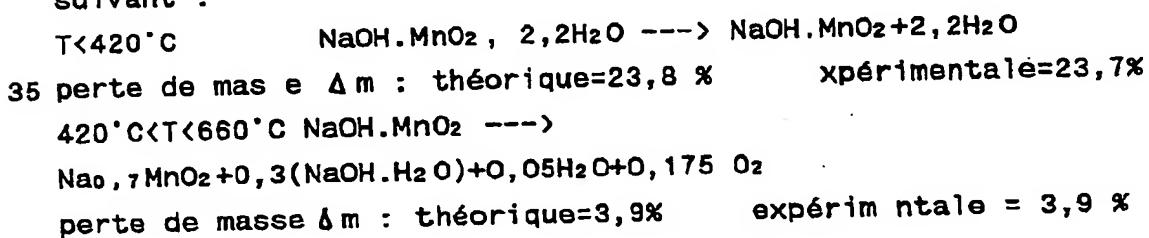
Entre  $420^\circ C$  et  $660^\circ C$  se produit une perte de masse de 3,9% avec un maximum à  $578^\circ C$ . Ce maximum s'accompagne d'un double phénomène endothermique à  $570^\circ C$  et  $600^\circ C$ .

Au-dessus de  $660^\circ C$ , on observe une autre perte de masse de 6,9 % avec un maximum à  $825^\circ C$  qui est accompagnée d'un autre double phénomène endothermique à  $815^\circ C$  et  $837^\circ C$ .

A  $800^\circ C$ , le degré d'oxydation expérimental du manganèse est de  $3,09 \pm 0,02$  en concordance avec la formule stœchiométrique  $NaMnO_2$ .

Ces résultats montrent que l'on peut attribuer au xérogel amorphe la formule  $NaOH.MnO_2, 2,2H_2O$ , étant donné que la perte de masse totale est de 34,5% et que le degré d'oxydation mesuré pour le manganèse est voisin de 4.

La décomposition thermique semble être différente de celle des gels de lithium, puisque l'on peut proposer le schéma suivant :



$T > 660^{\circ}\text{C}$   $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2 + 0,3(\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) \longrightarrow$

$\text{NaMnO}_2 + 0,45 \text{H}_2\text{O} + 0,75 \text{O}_2$

perte de masse  $\Delta m$  : théorique = 6,3% expérimentale = 6,9%

Etant donné que la cristallisation de  $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2$  et de  $\text{NaMnO}_2$  conduit à 2 phénomènes endothermiques visibles sur les diagrammes d'analyse thermique différentielle, il s'ensuit que, dans chaque cas, les 2 premières réactions peuvent être décomposées en 2 étapes :

-Une élimination d'eau conduisant à la production de  $\text{Na}_2\text{O}$  :

10  $(\text{NaOH} \longrightarrow 0,35\text{Na}_2\text{O} + 0,3(\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) + 0,05\text{H}_2\text{O})$

$(0,3(\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) \longrightarrow 0,15\text{Na}_2\text{O} + 0,45\text{H}_2\text{O})$

-Une réaction de  $\text{Na}_2\text{O}$  avec l'oxyde de manganèse conduisant à un oxyde mixte :

$(0,35\text{Na}_2\text{O} + \text{MnO}_2 \longrightarrow \text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2 + 0,175 \text{O}_2)$

15  $(0,15\text{Na}_2\text{O} + \text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{NaMnO}_2 + 0,075 \text{O}_2)$

Un traitement à l'acide sulfurique de  $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2$ ,  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  ainsi que de  $\beta\text{-NaMnO}_2$  conduit à l'élimination simultanée des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mn}^{2+}$  pour donner naissance à la variété  $\delta\text{-MnO}_2$ , avec un degré d'oxydation mesuré de  $3,84 \pm 0,02$ , identique à celle obtenue à l'exemple 1.

#### EXEMPLE 4

On neutralise une résine d'ions  $\text{H}^+$  de type DOWEX par une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

On fait ensuite passer une solution aqueuse de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  sur cette résine et on obtient un éluat de permanganate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{MnO}_4$ .

On mélange, à température ambiante, la solution de  $\text{NH}_4\text{MnO}_4$  obtenue à de l'acide fumarique, selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1.

30 Après séchage, le gel obtenu se transforme en un xérogel qui demeure amorphe jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ , puis qui se transforme directement en  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  aux températures plus élevées.

A température ambiante, la spectroscopie infrarouge confirme la présence de l'ion ammonium puisqu'on observe une forte bande autour de  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Le degré d'oxydation mesuré est de  $3,88 \pm 0,02$ , valeur légèrement inférieure à 4.

Après séchage à 90°C, la bande à 1400 cm<sup>-1</sup>, a fortement diminué d'intensité tandis que le degré d'oxydation mesuré est de 3,66±0,02.

Finalement, après 5 heures de calcination à 300°C, la bande à 1400cm<sup>-1</sup> a complètement disparu et le degré d'oxydation mesuré est de 3,16±0,02, valeur proche de 3.

L'analyse thermique met en évidence 2 phénomènes endothermiques à 114°C et 170°C accompagnés d'une brusque perte de masse de 19,4% décelée par l'analyse thermique différentielle.

Un important phénomène endothermique se produit autour de 265°C correspondant à une perte de masse continue de 6,6% entre 180°C et 480°C.

Finalement, on observe un étroit pic exothermique à 497°C correspondant à une perte de masse de 3,8%.

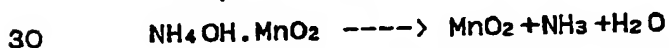
Ces résultats montrent que les ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ne sont pas inertes pendant la calcination et qu'ils se comportent en espèces réductrices vis-à-vis de Mn(IV).

De plus, si l'on regarde la perte de masse totale de 29,8%, la formule stœchiométrique du xérogel ne peut être NH<sub>4</sub> OH MnO<sub>2</sub> en concordance avec le degré d'oxydation mesuré qui est de 3,88, valeur inférieure à 4.

Si l'on suppose qu'une réduction de MnO<sub>2</sub> se produit lors du séchage, le xérogel doit avoir une composition voisine de 0,8 NH<sub>4</sub>OH.MnO<sub>2</sub>+0,1Mn<sub>2</sub> O<sub>3</sub>.

La décomposition thermique de NH<sub>4</sub>OH.MnO<sub>2</sub> se produit donc vraisemblablement selon les 2 étapes simultanées ci-dessous :

-Evaporisation d'eau conduisant à de l'ammoniac :



-Réduction de Mn(IV) par l'ammoniac, selon le schéma :



Ces 2 réactions ne semblent pas quantitatives puisque l'ammoniac peut soit s'évaporer, soit être oxydé par Mn(IV).

35 La dernière perte de masse de 3,8% autour de 500°C peut être attribuée à la réaction :



étant donné qu'il ne rest plus d'ions ammonium au-dessus de 300°C selon les mesures de spectroscopie infrarouge.

#### EXEMPLE 5

On neutralise une résine échangeuse d'ions H<sup>+</sup> de type DOWEX par une solution aqueuse de N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>OH.

On fait ensuite passer une solution aqueuse de permanganate de potassium KMnO<sub>4</sub> sur cette résine et on obtient un éluat de permanganate de tétraméthylammonium N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>MnO<sub>4</sub>.

On mélange, à température ambiante, la solution de N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>MnO<sub>4</sub> obtenue avec de l'acide fumarique, selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1.

Après séchage, le gel obtenu se transforme en un xérogel amorphe qui cristallise pour donner naissance à γ-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> autour de 350°C.

La calcination de ce composé au-dessus de 550°C conduit à la phase α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenue par calcination des gels d'ammonium.

La spectroscopie infra-rouge confirme que les ions N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> sont présents dans le xérogel mais ne sont plus décelables après calcination à 350°C.

L'analyse thermique met en évidence une décomposition très complexe avec 4 étroits phénomènes endothermiques à 133°C, 180°C, 251°C et 324°C et un important phénomène endothermique autour de 520°C.

Les pertes de masse interviennent en 3 étapes consécutives en-dessous de 400°C : 17,9% jusqu'à 186°C, 45,8% entre 186°C et 212°C, puis 13,5% entre 272°C et 350°C.

L'important phénomène endothermique observé en analyse thermique différentielle s'accompagne d'une autre perte de masse de 2,8% jusqu'à 590°C et est suivie d'un important phénomène exothermique à 658°C accompagné d'une perte de masse de 2,1% au-dessus de 600°C.

Ces résultats montrent que les ions N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> sont pyrolysés entre 160°C et 270°C pour donner naissance à l'ammoniac qui réagit avec MnO<sub>2</sub> pour former γ-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 270°C et 340°C.



5 Le dernier phénomène exothermique qui s'accompagne d'un gain de masse d'après l'analyse thermique gravimétrique peut être dû à l'oxydation du carbone résiduel formé lors de la décomposition des ions  $N(CH_3)_4^+$ .

D'après les exemples qui précèdent, il apparaît que la cristallisation des différents oxydes de manganèse peut être orientée par le seul changement du contre-ion associé au permanganate.

Ainsi, la réduction de l'acide permanganique  $\text{HMnO}_4$  par l'acide fumarique suivie d'un séchage à  $90^\circ\text{C}$  pendant 4 heures 20 conduit à un produit cristallisé indentifié comme étant la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ . Il s'agit d'une variété naturelle qui a une structure rutile ( $\text{TiO}_2$ ) mais qui ne présente pas de propriétés électrochimiques intéressantes.

=====

-----

=====

PAGE.18

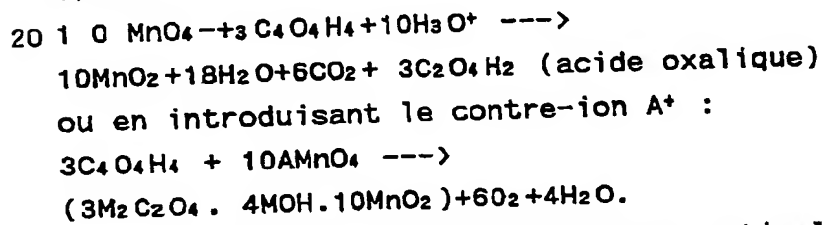
A<sup>+</sup> représente Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>,  
 par oxydation directe du permanganate correspondant M MnO<sub>4</sub>  
 par de l'acide fumarique C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, le rapport molaire  
 AMnO<sub>4</sub>/C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H<sub>4</sub> étant de 3.

- 5 Par calcination, on obtient directement α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  
 γ-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lorsque A représente NH<sub>4</sub> ou N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Lorsque A représente Li, Na ou K, le produit final de la  
 calcination est un oxyde mixte A MnO<sub>2</sub>. Ces 3 oxydes mixtes se  
 comportent différemment à la température intermédiaire de  
 10 600°C. Les oxydes Li<sub>0,5</sub>MnO<sub>2</sub> et Na<sub>0,7</sub>MnO<sub>2</sub> sont décelés avant  
 la formation de LiMnO<sub>2</sub> et de NaMnO<sub>2</sub>, tandis que l'on  
 obtient directement KMnO<sub>2</sub>.

Après élimination des ions alcalins par de l'acide  
 sulfurique, on obtient 2 oxydes de manganèse (IV) : λ-MnO<sub>2</sub>  
 15 lorsque A représente Li et δ-MnO<sub>2</sub> lorsque A représente Na ou  
 K.

On peut proposer le schéma réactionnel suivant de  
 réduction de l'ion permanganate MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> par l'acide fumarique  
 C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H<sub>4</sub> :



- 25 Le rapport stœchiométrique optimal entre MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> et  
 C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H<sub>4</sub> serait de 10/3, ce qui est proche de 3.  
 Ce mécanisme montre que les gels de MnO<sub>2</sub> contiennent de  
 l'oxalate et des ions hydroxydes OH<sup>-</sup>, ce qui est en accord  
 avec le spectre infra-rouge.

30 Etant donné que MnO<sub>2</sub> a un point isoélectrique proche de 4,5,  
 les ions OH<sup>-</sup> confèrent une charge négative aux particules  
 colloïdales, ce qui oriente le processus d'agrégation vers la  
 formation de gel plutôt que la précipitation.

En outre, la présence d'ions oxalates à l'intérieur des  
 35 xérogels pourrait expliquer pourquoi l'on obtient différentes  
 phases lors de la cristallisation :

Lorsque A représente Li, le carbonate de lithium formé par décomposition de l'oxalate de lithium ne réagit pas avec  $MnO_2$  aux environs de  $600^\circ C$ . Par conséquent,  $MnO_2$  ne peut réagir qu'avec  $Li_2O_2$  qui est formé par déshydratation de 5  $LiOH$  et conduit à la formation de la spinelle  $Li_{0,5}MnO_2$  et non de  $LiMnO_2$ .

Lorsque A représente Na, une partie du carbonate de sodium réagit avec  $MnO_2$  additionnellement à  $Na_2O$ , ce qui conduit à une autre phase intermédiaire  $Na_{0,7}MnO_2$ .

10 Lorsque A représente K, la déshydratation de  $KOH$ , et la décarboxylation de  $K_2CO_3$  interviennent simultanément, ce qui conduit à  $KMnO_2$  sans phase intermédiaire.

Lorsque A représente  $N(CH_3)_4$  ou  $NH_4$ , la réduction directe de  $MnO_2$  est possible par oxydation des liaisons N-C 15 ou N-H, ce qui conduit à l'oxyde réduit  $Mn_2O_3$ .

On a donc utilisé le procédé sol-gel pour obtenir différents oxydes de manganèse à basse température.

La souplesse de la méthode est illustrée par le fait que l'on peut orienter la cristallisation en changeant le 20 contre-ion associé à l'anion permanganate.

Le rôle de l'acide organique utilisé comme agent de réduction est également intéressant.

Enfin, en changeant le pH, il est également possible d'orienter la cristallisation.

25 Tous les oxydes de manganèse préparés par le procédé selon l'invention sont susceptibles d'être utilisés comme matériaux cathodiques dans des générateurs électrochimiques, et notamment des batteries au lithium.

30

35

## REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de préparation d'oxydes de manganèse, par réduction d'une solution de permanganate, caractérisé en ce que l'agent réducteur est un acide carboxylique contenant 4 atomes de carbone et en ce que l'on opère de manière à obtenir un gel d'oxyde de manganèse dans lequel le degré d'oxydation du manganèse est de 4 et contenant un cation  $A^+$  où  $A^+$  représente  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  ou  $N(CH_3)_4^+$ .
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise une solution de permanganate de formule  $AMnO_4$  où  $A$  a la signification mentionnée à la revendication 1 et en ce que la réduction de l'anion permanganate est effectuée à un pH compris entre 7 et 9.
- 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent réducteur est l'acide fumarique et en ce que la concentration en anion permanganate dans le milieu réactionnel est comprise entre 0,1M et 0,4M.
- 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le permanganate de formule  $AMnO_4$  est obtenu par passage d'une solution de permanganate de potassium à travers une résine cationique échangeuse d'ions  $A^+$  lorsque  $A^+$  est différent de  $K^+$ .
- 5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gel d'oxyde de manganèse obtenu est séché à température ambiante, puis est soumis à des températures comprises entre 300°C et 1000°C afin d'obtenir un composé de formule  $A_yMnO_z$  où  $y$  est un nombre compris entre 0,5 et 1 dans le cas où  $A$  représente  $K$ ,  $Li$  ou  $Na$ , et un composé de formule  $Mn_2O_3$  dans le cas où  $A$  représente  $NH_4$  ou  $N(CH_3)_4$ .
- 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que lorsque le cation associé à l'anion permanganate est  $K^+$ ,  $Li^+$ , ou  $Na^+$ , on fait suivre le traitement thermique par un traitement acide afin d'éliminer le cation  $A^+$  et obtenir un oxyde de manganèse de formule  $MnO_x$  dans laquelle  $x$  est un nombre compris entre 1,9 et 2.
- 7 - Oxydes de manganèse de formule  $MnO_x$  où  $x$  est un nombre compris entre 1,9 et 2 caractérisés en ce qu'ils sont préparés selon le procédé de la revendication 6.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9002565  
FA 443193

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	GB-A-1 306 332 (KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY CO.) * revendication 1 *	1
A	US-A-3 004 928 (HAINES et al.) * revendication 1 *	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS vol. 104, no. 3, 20 janvier 1986, page 453, abrégé no. 19260x, Columbus, Ohio, US; F. FREEMAN et al.: "Permanganate ion oxidations. 15. Additional evidence for formation of soluble (colloidal) manganese dioxide during the permanganate ion oxidation of carbon-carbon double bonds in phosphate-buffered solutions" & J. Am. Chem. Soc. 1985, vol. 107, no. 23, pages 6628-6633	1
A,D	JOURNAL CANADIEN DE CHIMIE vol. 63, no. 12, décembre 1985, pages 3545-3550, Canada; J.F. PEREZ-BENITO et al.: "Oxidation of hydrocarbons. 15. A study of the oxidation of alkenes by methyltributylammomium permanganate" * introduction *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CLS)
		C 01 G 45/02
Date d'achèvement de la recherche 27-10-1990		Examineur CLEMENT J.P.
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie en principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

RFO FORM 1501 03.82 (P0412)

